

# PA6 mátrixú, mikroszál és szén nanocső tartalmú hibridkompozitok kúszási jellemzőinek meghatározása hőmérséklet-idő ekvivalenciaelvének felhasználásával

## DETERMINATION OF CREEP BEHAVIOUR OF CARBON NANOTUBE AND CARBON FIBRE REINFORCED, PA6 MATRIX HYBRID COMPOSITES USING THE PRINCIPLE OF TIME-TEMPERATURE SUPERPOSITION (TTS)

PETRÉNY Roland, egyetemi hallgató<sup>1</sup>  
MÉSZÁROS László, PhD, egyetemi docens<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék, 1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-1056, fax: 06-1-463-1527, e-mail: meszaros@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu

<sup>2</sup>MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-1056, fax: 06-1-463-1527, e-mail: meszaros@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu/kutato

### ABSTRACT

*In this research, carbon nanotubes, or carbon fibres and carbon nanotubes were mixed in PA6 matrix using a twin-screw extruder. Based on the scanning electron microscopy of the fracture surfaces of the tensile tested specimens, it was observed that in the case of nanotube-reinforced materials, the starting point of the failure was in each case an aggregate of nanotubes. In the case of nanotube and carbon fibre reinforced materials, the starting point of the failure was not discoverable. During the creep test, it was found that the composites reinforced only with nanotubes had in any case inferior creep properties compared to the pure PA6, but by adding carbon fibres to the composite, increasing the nanotube content results in increased creep resistance compared to the composite reinforced only with carbon fibres.*

### ÖSSZEFOGLALÓ

*A kutatás során a PA6 mátrixba ikercsigás extruderrel kevertünk szén nanocsöveket, illetve szénszálakat és szén nanocsöveket. Az elszakított próbatestek töretfelületeiről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken megfigyelhető volt, hogy a csak nanocsövekkel erősített anyagokban a tönkremenetel kiindulási pontja minden esetben egy nanocsövekből álló aggregátum volt, míg a szénszálakat is tartalmazóknál a tönkremenetel kiindulási helye nem volt lokalizálható. A kúszásvizsgálat során kiderült, hogy a csak nanocsövekkel erősített anyagok kúszásállósága minden esetben gyengébb, mint a tiszta mátrixanyagé, azonban szénszálak hozzáadásával a nanocső tartalom növelése növekvő kúszásállóságot eredményez a csak szénszálakat tartalmazó kompozitokhoz képest.*

**Kulcsszavak:** CNT, PA6, polimer, nanokompozit, kúszás

### 1. BEVEZETÉS

#### 1.1. Nanokompozitok előnyei és előállításuk

A polimer anyagok egyik meghatározó jellegzetessége, hogy állandó nagyságú mechanikai terhelés hatására időben folyamatosan növekvő alakváltozással reagálnak, ez a kúszás jelensége [1]. A kúszás minimalizálására számos módszert fejlesztettek ki, ezek közül az utóbbi évtizedben egyre inkább előtérbe kerültek a különféle nanoméretű erősítőanyagok [2]. A nanoméretű erősítőanyagok alkalmazása azért lehet előnyös, mert felület/térfogat arányuk nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint a hagyományos erősítőanyagok esetében.

A szén nanocsövek erősítőanyagként történő alkalmazását nem csak nagy felület/térfogat arányuk, hanem egyedülálló mechanikai tulajdonságaik is indokolják: húzó rugalmassági modulusuk akár az 1 TPa értéket is elérheti [3]. A szén nanocsövek kúszási jellemzőkre gyakorolt hatását nagymértékben befolyásolja, hogy a nanocsövek mennyire egyenletesen oszlanak el a kompozitban. Ugyanis a szén nanocsövek általában erősebben tapadnak egymáshoz, mint a mátrixhoz, ezáltal nagyméretű aggregátumokat képezhetnek a kompozitban és erősítőhatás helyett akár hibahelyeket is létrehozhatnak [4]. A nanocsövek egyenletes eloszlata-



sára az utóbbi években számos módszert fejlesztettek ki, ezek többsége a nanocsövek kémiai felületmódosításán alapul, ezáltal segítve elő a jobb tapadást a mátrixhoz. A kémiai felületmódosításnak azonban jelentős hátránya, hogy a nanocsövek szabályos struktúráját megbontja, ami végül a mechanikai tulajdonságok romlásához vezet. További hátrány, hogy ezek a módszerek meglehetősen költségesek, és gyakran csak laboratóriumi körülmények között alkalmazhatók, ami tovább nehezíti a szén nanocső erősítésű kompozitok széles körű elterjedését [5][6].

A szén nanocsövek egyenletes eloszlására ipari körülmények között is alkalmazható módszer ha a keverés során nagy nyírófeszültség ébred, ami létrehozható nagy sebességű keverés által vagy a keverék viszkozitásának a növelésével [7]. Szénszálak hozzáadásával a mátrix viszkozítása a kívánt mértékben növelhető, ezen kívül önmagában is erősítőhatása lehet, így alkalmazásával nagy teljesítményű hibridkompozit hozható létre.

### 1.2. Kúszásvizsgálati módszerek

A kúszásvizsgálat hagyományosan szakítógépen történik, a mérés során állandó nagyságú húzófeszültség terheli a próbatestet és eközben méri a próbatest megnyúlását. A módszer hátránya, hogy a mérés rendkívül időigényes, ezáltal az anyag hosszútávú viselkedésének vizsgálata nehéz. A gyakorlatban különféle hasonlósági elvek felhasználásával lehet az anyagok hosszútávú viselkedését becsülni, a leggyakoribb ilyen módszer a hőmérséklet-idő ekvivalencia elve. A hőmérséklet-idő ekvivalencia alapelvét Boltzmann fogalmazta meg, lineárisan viszkoelasztikus anyagmodell esetén az időtől függő mennyiségek például a modulus vagy a kúszási érzékenység az idő tengely mentén eltolható, azaz a magasabb hőmérsékleten végzett mérés hasonló eredményre vezet, mint a hosszabb ideig végzett mérés. Az idő tengely mentén történő eltolás mértéke függ a hőmérséklettől, kiszámítása a WLF- vagy Arrhenius-egyenlettel lehetséges. A különböző hőmérsékleten végzett kúszásvizsgálatok görbéit az idő tengely mentén az adott hőmérsékletre kiszámított eltolási tényezővel eltolva egyetlen folytonos görbe, a mestergörbe adódik, így a vizsgálati hőmérséklet növelésével a vizsgálati időtartomány kiterjeszthető [1].

## 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS BERENDEZÉSEK

A kompozitok mátrixanyagaként az A. Schulman GmbH által gyártott poliamid 6 homopolimert használtuk (SHULAMID 6 MV 13 F) (PA6). Sűrűsége  $1,13 \text{ g/cm}^3$  (szobahőmérsékleten), MFI értéke  $14,7 \text{ g/10 perc}$  ( $2,16 \text{ kg}$ ,  $230^\circ\text{C}$ ). Az erősítőanyagként alkalmazott szén nanocsövet az Nanocyl s.a. állította elő. A NANOCYL NC7000 típusú szénnanocső (CNT) átlagos átmérője  $9,5 \text{ nm}$ , hossza pedig  $1,5 \mu\text{m}$  volt. A szálerősítéshez a Zoltek Zrt. által gyártott Panex 35 Chopped Pellet 95 típusú szénszálat (CF) használtuk. A szálak átlagos kiindulási hossza  $6 \text{ mm}$  volt, átmérőjük pedig  $8,3 \mu\text{m}$ . A szálak sűrűsége  $1,81 \text{ g/cm}^3$ .

A PA6 granulátumot  $4 \text{ órán}$  keresztül,  $80^\circ\text{C}$  hőmérsékleten szárítottuk, ezt követően a nanocsövek, illetve a szénszálak bekeverése először zárt edényben történő mechanikus keveréssel, majd egy Labtech LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderrel történt. A zónahőmérsékletek a szerszám felé haladva  $230^\circ\text{C}$ ,  $230^\circ\text{C}$ ,  $235^\circ\text{C}$ ,  $235^\circ\text{C}$   $240^\circ\text{C}$  és  $240^\circ\text{C}$  voltak, a csigafordulatszám  $25 \text{ 1/min}$  volt. A granulálást és ismételt szárítást követően az MSZ EN ISO 527-2-1A szabvány szerinti próbatesteket Arburg Allrounder 370 S 700-290 típusú fröccsöntőgéppel állítottuk elő.

A szakítóvizsgálatot egy Zwick Z020 univerzális szakítógépen végeztük. A befogási hossz  $110 \text{ mm}$ , a keresztfej elmozdulási sebessége  $5 \text{ mm/min}$  volt. Az elszakított próbatestek töretfelületeit Jeol JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk.

A mestergörbék meghatározásához TA Instruments Q800 DMA készüléket használtunk, hárompontos hajlító üzemmódban. A vizsgált próbatestek mérete  $60 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ , alátámasztási távolságuk  $50 \text{ mm}$  volt. Az erősítetlen, illetve csak szén nanocsöveket tartalmazó próbatestek esetében a terhelő feszültség  $5 \text{ MPa}$ , a szénszálakat is tartalmazóknál  $8 \text{ MPa}$  volt. A vizsgálati hőmérséklettartomány  $0^\circ\text{C}$  és  $80^\circ\text{C}$  között volt, a hőmérséklet  $10^\circ\text{C}$ -onként emelkedett, a terhelési és relaxáltatási idő  $15 \text{ perc}$  volt. A mérési adatok kiértékeléséhez a TA Instruments Data Analysis szoftvert használtuk, a mestergörbékhez az eltolási tényezőt a WLF egyenlet alapján számítottuk.

## 3. AZ EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

A szakítóvizsgálat során a várakozásoknak megfelelően azt tapasztaltuk, hogy a csak szén nanocsöveket tartalmazó kompozitok húzószilárdsága és modulusa kis mértékben csökkent a tiszta PA6-éhoz képest. A szénszálakat is tartalmazó kompozitok esetében a nanocső tartalom növekedésével nőtt a húzószilárdság és a modulus a csak szénszálat tartalmazó kompozitokhoz képest. Az elektronmikroszkópos felvéte-



leken a csak nanocsöveket tartalmazó kompozitok esetében mindig egyértelműen azonosítható volt a tönkremenetel kiindulási pontja (1/a ábra), ezt a területet nagyobb nagyítással vizsgálva megállapítható volt, hogy a tönkremenetel egy szén nanocsövekből álló aggregátumból indult ki. A szénszálakat is tartalmazó kompozitok felületén nem volt felfedezhető a tönkremenetel kiindulási pontja (1/b ábra), 3 véletlenszerűen kiválasztott pontban készített felvételeken nem láthatók nanocsövekből álló aggregátumok.

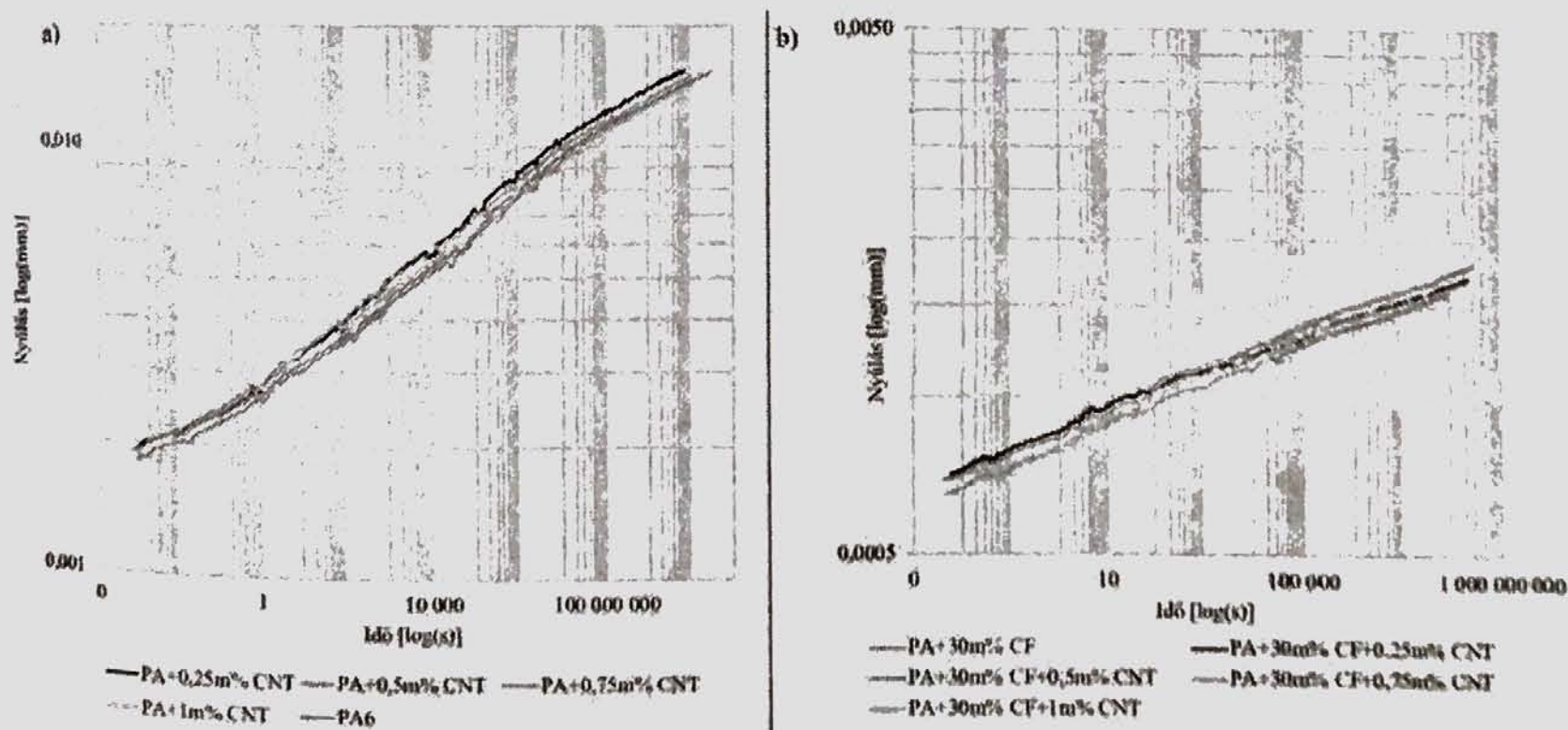


1. ábra

A kompozitok töretfelületeiről készült SEM felvételek.  
a) PA6+0,25 m% CNT b) PA6+30 m% CF+0,25 m% CNT

A szénszálakat nem tartalmazó minták mestergörbéin (2/a ábra) látható, hogy a szén nanocsöveket is tartalmazó minták nyúlása általában nagyobb, mint a tiszta poliamidé. A szén nanocső tartalom növekedése nem befolyásolja egyértelműen a deformáció mértékét. Ennek oka az lehet, hogy a deformációt nagy mértékben befolyásolják a nanocsövekből álló, kisebb szilárdságú aggregátumok, mivel a terhelés hatására nagyobb mértékben deformálódnak, mint a mátrix. Az aggregátumok méretét és eloszlását pedig elsősorban az anyagot a feldolgozás során érő, nehezen meghatározható és befolyásolható áramlási folyamatok (például a szén nanocsövek környezetében lényegesen nagyobb a viszkozitás) befolyásolják, és a szén nanocső tartalom hatása ennél kisebb.

A szénszálakat is tartalmazó kompozitok mestergörbéin (2/b ábra) megfigyelhető, hogy a szénszálak alkalmazásával a szén nanocsövek kedvező hatása jól érvényesül, a nanocső tartalom növekedésével a deformáció mértéke kisebb. Ennek a magyarázata, hogy a szénszálak hozzáadásával a szén nanocsövek eloszlása egyenletesebb és az aggregátumok mérete sokkal kisebb, így a nanocső tartalom növekedésével jobban érvényesül azok kúszásállóságra gyakorolt kedvező hatása. 30 m% szénszál és 0,5 m% szén nanocső együttes alkalmazásával átlagosan 10%-kal csökkent a deformáció a csak szénszálakat tartalmazó kompozitokhoz képest a vizsgált időtartományban.



2. ábra

A szénszálakat nem tartalmazó (a) és a szénszálakat is tartalmazó (b) minták mestergörbéi



#### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során a PA6 mátrixba ikercsigás extruderrel kevertünk szén nanocsöveket, illetve szénszálakat és szén-nanocsöveket. Az elszakított próbatestek töretfelületeiről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken megfigyelhető volt, hogy a csak nanocsövekkel erősített anyagokban a tönkremenetel kiindulási pontja minden esetben egy nanocsövekből álló aggregátum volt, míg a szénszálakat is tartalmazóknál a tönkremenetel kiindulási helye nem volt látható. A kúszásvizsgálat során kiderült, hogy a csak nanocsövekkel erősített anyagok kúszásállósága minden esetben gyengébb, mint a tiszta mátrixanyagé, azonban szénszálak hozzáadásával a nanocső tartalom növelése növekvő kúszásállóságot eredményez a csak szénszálakat tartalmazó kompozithoz képest.

#### 5. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Bodor, G., Vas. L. M.: Polimer anyagszerkezetan. Műegyetemi Kiadó, Budapest (1995).
- [2] Füzes L.: Új nanokompozitok. Műanyagipari Szemle, 6 (2014)
- [3] Kürti J.: Szén nanocsövek. Fizikai Szemle, 3, 106 (2007).
- [4] Jia Y., Peng K., Gong X., Zhang Z.: Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. International Journal of Plasticity, 27, 1239–1251(2011)
- [5] Andrews R., Weisenberger M.C.: Carbon nanotube polymer composites. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8, 31–37(2004)
- [6] Ryu J., Han M.: Improvement of the mechanical and electrical properties of polyamide 6 nanocomposites by non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. Composites Science and Technology, 102, 169–175 (2014)
- [7] Mack C., Sathyanarayana S., Weiss P., Mikonsaari I., Hübner C., Henning F., Elsner P.: Twin-screw extrusion of multi walled carbon nanotubes reinforced polycarbonate composites: Investigation of electrical and mechanical properties. Materials Science and Engineering, 40 (2012)